

daher dieser Körper identisch mit dem kürzlich von Fränkel und Feldsberg beschriebenen Tyrosin-anhydrid<sup>5)</sup>.

3. Eine Substanz  $C_6H_7O_4N$  (ber. C 45.86, H 4.45, N 8.93, O 40.76; gef. C 45.61, H 4.65, N 9.00, O 40.74); sie krystallisierte in weißen Prismen vom Schmp. 125°, löste sich leicht in Wasser und Alkohol, kaum in Äther, war optisch-inaktiv und lieferte bei der Hydrolyse Ammoniak und Tricarballylsäure; wahrscheinlich lag in ihr das später von Thole und Thorpe aus Pyrrolidon-Derivaten gewonnene Tricarballylsäure-imid vor<sup>6)</sup>. Hiernach bestätigt sich wohl die Annahme, daß die Tricarballylsäure, die ich i. J. 1878 in kalk-haltigen Niederschlägen der Verdampfapparate bei Verarbeitung unreifer Rüben auffand, nicht aber in diesen selbst<sup>7)</sup>, doch schon als solche in den Rüben enthalten ist, vielleicht in Form eines Amides oder Imides; erinnert sei auch an das von mir beobachtete Auftreten der Citrazinsäure gelegentlich der Verarbeitung abnormer Rüben<sup>8)</sup>. — Zur näheren Untersuchung reichte die Menge der beiden zuletzt erwähnten Stoffe nicht hin.

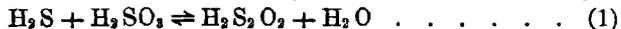
Fast sämtliche Analysen und Bestimmungen waren Hrn. H. Siber zu verdanken.

#### 44. F. Foerster und E. Th. Mommsen: Beitrag zur Kenntnis der Thiosulfate.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 26. November 1923.)

Wenn Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in wäßriger Lösung aufeinander wirken, so entstehen, wie bekannt, freier Schwefel und eine Lösung von Penta- und Tetrathionsäure. Die nähere Untersuchung der hierbei sich abspielenden Vorgänge hat zu der Erkenntnis geführt<sup>1)</sup>, daß zunächst aus Schwefelwasserstoff und schwelliger Säure eine instabile und mit ihren Ausgangsstoffen im Gleichgewicht stehende Zwischenverbindung entsteht, und daß aus dieser erst die weiteren Umsetzungsprodukte sich bilden. Den Erscheinungen trägt am besten und zugleich in einfachster Weise die Annahme Rechnung, daß die Zwischenverbindung im Sinne der Gleichung:



entsteht, also ein Hydrat des hypothetischen Schwefeloxyds  $S_2O$  wäre. Dies wird besonders wahrscheinlich gemacht durch den Befund von E. Noack<sup>2)</sup>, daß eine Lösung mit allen Eigenschaften dieser Zwischenverbindung auch bei der Einwirkung von Wasser auf Chlorschwefel entsteht:



Die weitere Umwandlung dieser Zwischenverbindung in die stabilen Endprodukte verläuft in zweierlei Richtung, je nachdem  $H_2S$  oder  $H_2SO_3$  gegenüber dem Mol-Verhältnis 1:1 vorwalten: im ersteren Falle bildet sich vornehmlich freier Schwefel, im letzteren entstehen neben Schwefel die Polythionsäuren, und zwar um so reichlicher, je größer der Überschuß an  $H_2SO_3$  ist.

Zur Deutung des Mechanismus dieser letzteren Umwandlung erscheint die Annahme zweckmäßig, daß der Zwischenkörper zunächst mit der

<sup>5)</sup> Bio. Z. 120, 218; C. 1921, II 964.

<sup>6)</sup> Soc. 99, 1684; C. 1911, II 1855.

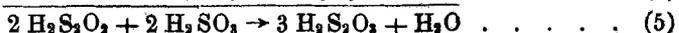
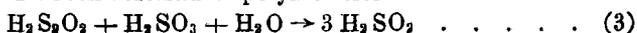
<sup>7)</sup> B. 11, 707 [1878], 12, 1649 [1879].

<sup>8)</sup> B. 26, 3061 [1893].

<sup>1)</sup> E. Heinze, J. pr. [2] 99, 109 [1919]; E. H. Riesenfeld und G. W. Feld, Z. a. Ch. 119, 225 [1921]; F. Foerster und A. Hornig, ebenda 125, 106 [1922].

<sup>2)</sup> Noch unveröffentlichte Untersuchung.

schwefligen Säure Sulfoxylsäure bildet, die dann alsbald sich, wie stets, wo sie auftritt, zu Thioschwefelsäure polymerisiert.

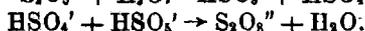


In Gegenwart größerer H-Konzentrationen setzt sich aber die Thioschwefelsäure alsbald in Schwefel und schweflige Säure, bzw. in Pentathionsäure um, sie bleibt daher höchstens in geringfügiger Konzentration in der Reaktionslösung übrig.

Gelingt es aber, die soeben betrachteten Vorgänge so zu leiten, daß sie sich auch bei einer H-Konzentration abspielen, der gegenüber die Anionen der Thioschwefelsäure  $\text{S}_2\text{O}_3''$  noch beständig sind, so muß unter solchen Umständen dieses Anion als Endprodukt der Umsetzung auftreten. Faßt man Vorgang 1) als im Sinne der Gleichung:

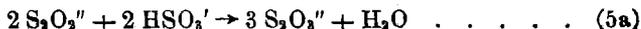


verlaufend auf, so sieht man, daß er in einer Kondensation von HS' und  $\text{HSO}_3'$  unter Wasseraustritt bestände. Solche Kondensationen sind unter den sauren Anionen der Sauerstoffsäuren des Schwefels sehr verbreitet, wie folgendes, auf die Entstehung oder die Spaltung der betreffenden, 2 Atome Schwefel im Molekül enthaltenden Säuren sich stützende Schema lehrt:



Die in Gleichung 1a) ausgedrückte Annahme besteht also darin, daß wir auch die HS' in obiges Schema einbeziehen.

Auch für die weitere Umsetzung des Zwischenkörpers in Richtung auf  $\text{S}_2\text{O}_3''$  genügen die Ionen  $\text{HSO}_3'$ , und man erkennt, wenn man Gleichung 5) in:



umformt, daß auch hier die Umsetzung dem Wesen nach in jenem Kondensationsvorgange bestände. Wenn diese Überlegungen zuträfen, mußte es möglich sein, aus Lösungen von Alkalisulphhydrat und bisulfit zu Thio-sulfaten zu gelangen, wenn man etwa für Natriumsalze die Ausgangsstoffe im Sinne der Gleichung:



in Wechselwirkung treten ließ; denn von diesen beiden Anionen liefert  $\text{HSO}_3'$  die größere H-Konzentration, und von dieser wird  $\text{S}_2\text{O}_3''$  nicht oder höchstens mit sehr kleiner Geschwindigkeit angegriffen.

Die experimentelle Verfolgung dieses Gedankenganges hat nun gezeigt, daß in der Tat Alkalisulphhydrat und Alkalibisulfit im Mol-Verhältnis 1:2 in wäßriger Lösung momentan und fast völlig glatt sich zu Alkalithiosulfat umsetzen, und daß darauf sehr einfache Darstellungsweisen dieser Salze begründet werden können, die sie leicht und in guter Reinheit zu gewinnen gestatten. Zugleich finden durch diesen Befund auch die theoretischen Erwägungen über den Mechanismus bei der Wechselwirkung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure eine vollkommene Bestätigung.

Bei den Versuchen benutzten wir Lösungen, welche durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  bzw.  $\text{SO}_2$  in reine Alkalilauge auf bekannte Mol-Gehalte an  $\text{RSH}$  bzw.  $\text{RHSO}_3$  tunlichst genau eingestellt waren.

Wurden bei Zimmertemperatur 50 ccm  $\frac{1}{4}$ -molare  $\text{NaSH}$ -Lösung mit 100 ccm  $\frac{1}{4}$ -molarer  $\text{NaHSO}_3$  gemischt und zwar zweckmäßig mit der Vorsicht, daß erstere in letztere gegossen wurde, so war nach wenigen Augenblicken das Sulphydrat vollständig, das Sulfit bis auf Spuren verschwunden, und die Lösung zeigte eine schwach milchige Trübung von freiem Schwefel. Durch 20 Min. langes Einstellen des Reaktionsgefäßes in kochendes Wasser ballte sich der Schwefel zu einem hauchdünn an den Wänden sich absetzenden Beschlage zusammen; die Lösung konnte völlig klar davon abfiltriert werden und enthielt 98% der erwarteten Thiosulfatmenge neben einer ganz geringen Menge von Sulfat; durch Eindampfen zur Krystallisation konnte  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  alsbald analysenrein erhalten werden.

In ganz entsprechender Weise ließen sich  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  leicht gewinnen.

Für den glatten Verlauf der Umsetzung muß sowohl das Molekularverhältnis  $\text{RHS}:\text{RHSO}_3=1:2$  tunlichst genau innegehalten werden, vor allem aber ein Überschuß von  $\text{H}^+$ , wie er namentlich durch Übersättigung der  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung durch  $\text{SO}_2$  eintreten kann, vermieden werden. Weicht das Verhältnis  $\text{RHS}:\text{RHSO}_3$  von 1:2 ab, so bleibt der überschießende Reaktionsteilnehmer zunächst neben dem Thiosulfat bestehen. Liegt ein Überschuß von  $\text{H}^+$  vor, so treten die von der Theorie angezeigten Nebenvorgänge ein, die, je nach Umständen in mannigfacher Weise zusammenwirkend, freien Schwefel und neben ihm Polythionate erzeugen, welche letztere in der Folge sich in bekannter Weise in Sulfat und Schwefel umsetzen, Reaktionsprodukte, die unter dem katalytischen Einflusse des Schwefels auch das etwa unzersetzt gebliebene Bisulfit je nach der Temperatur mehr und weniger schnell zu liefern vermag<sup>3)</sup>. Auf diese Nebenerscheinungen soll hier nicht näher eingegangen werden.

Man braucht nun aber für die Gewinnung von Thiosulfaten nicht von den fertig vorbereiteten Lösungen von  $\text{RHS}$  und  $\text{RHSO}_3$  auszugehen, sondern kann das richtige Gemisch dieser Verbindungen mit Hilfe von Schwefeldioxyd oder von Schwefelwasserstoff herstellen, indem man ersteres auf Schwefelalkali-Lösungen oder letzteren auf Alkalibisulfit-Lösungen einwirken läßt. Man hat dafür nur durch die richtige Zusammensetzung der Ausgangslösung und durch Vermeidung eines Überschusses an dem zuzuführenden Gase dafür zu sorgen, daß in der Lösung das Mol-Verhältnis  $\text{RHS}:\text{RHSO}_3=1:2$  eintritt und die ihm entsprechende  $\text{H}^+$ -Konzentration nicht wesentlich überschritten wird. Da an der Eintrittsstelle des Gases in die Lösung am ehesten die Innehaltung dieser Bedingungen beeinträchtigt ist, wurden die folgenden Versuche in der Weise durchgeführt, daß das aus einer engen Öffnung in die Lösung in mäßig raschem Strome übertretende Gas unter ihr sofort von einem in lebhafter Umdrehung befindlichen Flügelrührer in der ganzen Flüssigkeit verteilt wurde. Zur Vermeidung der vom Luftsauerstoff herrührenden Störungen wurde in geschlossenem, zuvor mit Wasserstoff gefülltem Reaktionsgefäße gearbeitet und die Führung des Rührers in bekannter Weise durch einen Quecksilberschluß

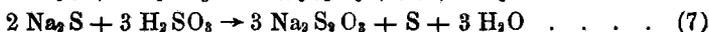
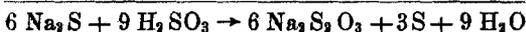
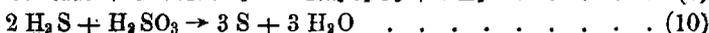
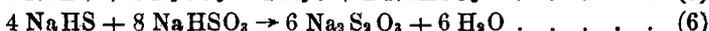
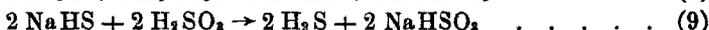
<sup>3)</sup> F. Foerster, F. Lange, O. Droßbach und W. Seidel Z. a. Ch. 128, 245 [1923].

abgedichtet. Um die zugeführten Mengen der reagierenden Gase sicher zu überwachen, wurden diese durch geeichte Strömungsmesser geleitet, deren Angaben die in bestimmter Zeit durch sie hindurchgetretenen Gasmengen mit der erforderlichen Genauigkeit anzeigten.

Die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Schwefelalkalien ist ein schon lange zur Herstellung von Thiosulfat auch technisch benutzter Vorgang. Für ihn wird in der Literatur die Umsetzungs-gleichung

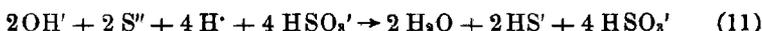


angegeben, die wir im wesentlichen bestätigen konnten. Diese Umsetzung ist das Endergebnis folgender Teilvorgänge:



Sie kommen zustande, weil die Einwirkung von schwefliger Säure auf Sulfid das Verhältnis  $\text{NaHS}:\text{NaHSO}_3 = 1:2$  nicht herzustellen vermag; leitet man das Schwefeldioxyd nur in dem nach (8) gegebenen Maße in eine  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung ein, so kann nur die Hälfte des entstehenden  $\text{NaHS}$  zur Thiosulfat-Bildung dienen. Steigert man nun die zugeführte Menge des Schwefeldioxyds, so muß durch das Zusammenwirken der Vorgänge (9), (6) und (10) freier Schwefel neben weiterem Thiosulfat entstehen.

Um glatte Umsetzung des angewandten Sulfids zu letzterem Salze zu erreichen, muß das Entstehen von freiem Schwefelwasserstoff und damit Vorgang (10) vermieden werden. Das erreicht man, wenn man der Alkalisulfid-Lösung von vornherein soviel freies Alkali zusetzt, daß man beim Einleiten von Schwefeldioxyd zum richtigen Verhältnis von  $\text{NaHS}:\text{NaHSO}_3$  gelangt, d. h. wenn man von einer Lösung  $2 \text{NaOH} + 2 \text{Na}_2\text{S}$  ausgeht, welche nach



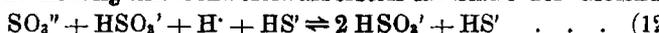
die zur Thiosulfat-Bildung erforderlichen Mengen der Reaktionsteilnehmer bildet. Solche Lösung stellt man einfach in der Weise her, daß man ein bestimmtes Volumen der zu benutzenden Alkalilauge mit Schwefelwasserstoff sättigt, also in  $\text{RHS}$  überführt, und ihr dann das doppelte des zuerst benutzten Volumens der gleichen Alkalilauge zufügt:  $2 \text{HS}' + 4 \text{OH}' \rightarrow 2 \text{S}'' + 2 \text{OH}' + \text{H}_2\text{O}$ . Durch Analyse erhärtet man den Gehalt der so gewonnenen Lösung und leitet dann die danach im Sinne der Gleichung (11) erforderliche Menge an Schwefeldioxyd ein.

So konnte in der Tat in glatter Umsetzung reines Thiosulfat dargestellt werden. In 300 ccm einer durch  $\text{Na}^{1/1}$ -atomaren Lösung wurde dazu das Schwefeldioxyd in etwa 15 Min., in 450 ccm einer durch  $\text{Na}^{5/1}$ -atomaren Lösung in etwa 40 Min. eingeleitet. Die Reaktionslösungen enthielten dann 99—100% ihres Schwefelgehalts als Thiosulfat und waren nur gegen Phenol-phthalein infolge eines geringen Überschusses an Bisulfid eine Spur sauer. Wurde dieser durch eine geringe Zugabe einer verd. Schwefelnatrium-Lösung neutralisiert, so gaben die Lösungen beim Eindampfen und Krystallisierenlassen sofort analysenreines  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ .

Auch bei lebhafter Bewegung der Lösung scheint an der Einleitungsstelle etwas freier Schwefel aufzutreten; denn die Lösungen nehmen im Beginn der Reaktion eine gelbe Farbe an, die wahrscheinlich von Polysulfid herrührt, mit dem Fortschreiten der Umsetzung aber immer mehr verblaßt und an ihrem Ende verschwindet, indem wohl das Bisulfit mit dem Polysulfid-Schwefel zu Thiosulfat zusammentritt.

Wichtig ist es für die Gewinnung reinen Thiosulfats, daß man beim Einleiten des Schwefeldioxyds die nach Gleichung 11 von ihm erforderliche Menge recht genau einhält. Bei ununterbrochener gründlicher Durchrührung der Lösung gibt sich das Ende der Umsetzung, auf dessen bevorstehenden Eintritt die Beobachtung von Uhr und Strömungsmesser schon hinweisen, am Auftreten der ersten milchigen Trübung von freiem Schwefel zu erkennen. An diesem Punkte unterbricht man das Einleiten des Schwefeldioxyds. Überschreitet man ihn, so tritt aufs neue eine Gelbfärbung der Lösung ein, die aber jetzt von dem gelben komplexen Anion  $[S_2O_3(SO_2)_x]^-$  herrührt. Die in solcher Weise erhaltene Thiosulfat-Lösung ist unbeständiger und neigt zur Abscheidung von Schwefel und zur Bildung von Polythionaten.

In ganz ähnlicher Weise führt auch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bisulfit-Lösung in glatter Umsetzung zu Thiosulfat. Wie nicht anders zu erwarten, bedingt die Anreicherung an  $H^+$ , welche Schwefelwasserstoff in der ihn begierig aufnehmenden Bisulfit-Lösung veranlaßt, daß hierbei neben Thiosulfat stets beträchtliche Mengen von Polythionat und freiem Schwefel auftreten. Man muß auch hier durch einen Alkalizusatz für das Einhalten des richtigen Mol-Verhältnisses von  $NaHS:NaHSO_3$  sowie einer hinreichend kleinen  $H^+$ -Konzentration sorgen. Dazu geht man statt von reiner Bisulfit-Lösung von einer Sulfit-Lösung aus, in welcher sich Sulfit und Bisulfit im Mol-Verhältnis 1:1 befinden. Da die Konstanten der ersten Dissoziation des  $H_2S$  ( $0.9 \cdot 10^{-7}$  bei  $18^\circ$ )<sup>4</sup> und der zweiten Dissoziation der  $H_2SO_3$  ( $1.0 \cdot 10^{-7}$  bei  $15^\circ$ )<sup>5</sup> fast die gleichen sind, reagiert eine solche Lösung mit Schwefelwasserstoff im Sinne der Gleichung:



Auf deren rechten Seite finden sich  $HSO_3'$  und  $HS'$  wieder in dem für Vorgang (6) erforderlichen Verhältnis. Auch eine solche Lösung liefert daher sehr glatt und schnell und ohne irgend merkliche Schwefelabscheidung reines Thiosulfat in quantitativer Ausbeute.

In 150 ccm einer an  $Na^{1/1}$ -atomaren Lösung der erwähnten Zusammensetzung wurde die erforderliche Menge Schwefelwasserstoff etwa 20 Min. eingeleitet. Sie wurde dabei zu 96 % aufgenommen, und vom Sulfit Schwefel der vorgelegten Lösung gingen 96 % in Thiosulfat über.

Da ein Überschuß an Schwefelwasserstoff eine weit geringere  $H^+$ -Konzentration ergibt, als es durch die gleiche Mol-Zahl an Schwefeldioxyd geschieht, und ein Schwefelwasserstoff-Überschuß sich weit leichter als ein solcher von Schwefeldioxyd durch einen indifferenten Gasstrom wieder entfernen läßt, ist das auf der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Alkalisulfit-Bisulfit-Lösung beruhende Verfahren zur Gewinnung von Thiosulfat weniger empfindlich gegen einen Überschuß des reagierenden Gases als das Verfahren über die Einwirkung des Schwefeldioxyds auf die alkalische Alkalisulfid-Lösung.

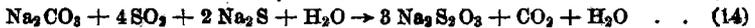
Man hat also in der Wechselwirkung von Alkalisulphydrat und Alkalibisulfit ein sehr glattes und einfaches Verfahren zur Herstellung von Alkalithiosulfaten, welches in verschiedenen, von der Theorie an die Hand gegebenen Ausführungsformen angewendet werden kann.

<sup>4</sup>) F. Auerbach, Ph. Ch. 49, 217 [1904]; K. Jellinek und J. Czerwinski, ebenda 102, 438 [1922].

<sup>5</sup>) Kolthoff, Z. a. Ch. 109, 69 [1920].

Unsere Untersuchungen wurden schon vor längerer Zeit im Zusammenhange mit den im Dresdener Anorgan-chem. Laboratorium im Gange befindlichen Arbeiten über den Mechanismus der Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd begonnen. Sie sollten erst veröffentlicht werden, wenn auch die für die Thiosulfat-Bildung unter Umständen störenden Nebenvorgänge nach ihrer Natur und nach der Art und dem Grade ihres Eingreifens in den Hauptvorgang völlig klargestellt wären. Wenn wir, trotzdem diese Untersuchungen in letzterer Richtung noch nicht ganz abgeschlossen sind, ihre auf die Darstellung von Thiosulfaten bezüglichen Ergebnisse schon jetzt veröffentlichen, so sind wir dazu dadurch veranlaßt, daß kürzlich zwei Patente bekannt wurden, deren Gegenstand die im Vorangehenden mitgeteilten Darstellungsweisen des Thiosulfats sind.

Im D.R.P. 380 756 vom 22. Februar 1921 der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron (Erfinder Eduard Carl Marburg<sup>6)</sup>) wird zwecks Verarbeitung SO<sub>2</sub>-haltiger Abgase empfohlen, diese unter Überführung in Thiosulfat durch eine der Umsetzungen:



zu verwerten. In Gleichung (13) erkennt man unseren durch Gleichung (6) oben ausgedrückten, übrigens auch schon im D.R.P. 208633 [1909] von Destrée & Co. erwähnten Grundvorgang wieder, während die Umsetzung der Gleichung (14) unserer Darstellung von Thiosulfat durch Einleiten von SO<sub>2</sub> in eine alkalische Sulfid-Lösung entspricht, wobei nur das von uns angewandte Alkalihydroxyd durch das aus wirtschaftlichen Gründen vorteilhaftere Carbonat ersetzt ist.

Andererseits liegt das englische Patent 197 898 vom 23. Januar 1923 von der Rhenania, Verein Chemischer Fabriken A.-G., Zweigniederlassung Mannheim, und F. Rußberg vor, dessen Gegenstand die Gewinnung von Alkali-thiosulfaten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Alkalibisulfit und -sulfit ist<sup>7)</sup>.

Wenn hiernach auch die Priorität in der Auffindung der von uns im Vorhergehenden besprochenen Verfahren zur Darstellung von Thiosulfaten den Chemikern der genannten Firmen gebührt, so glaubten wir doch, die Mitteilung unserer Ergebnisse nicht unterlassen zu sollen. Denn sie wurden von uns aus theoretischen Erwägungen aufgefunden, die den engen Zusammenhang der verschiedenen Arbeitsweisen und ihre Beziehungen zu anderen, durch sie in ihrem Mechanismus beleuchteten Umsetzungen klarstellen. Schließlich erschien es auch nicht überflüssig, die Fachgenossen mit unseren Erfahrungen über den außerordentlich glatten und einfachen Verlauf der neuen Darstellungsweisen der Alkalithiosulfate und seine näheren Bedingungen zu unterrichten.

Dresden, 23. November 1923.

<sup>6)</sup> C. 1923, IV 851 vom 14. November 1923.

<sup>7)</sup> C. 1923, IV 580 vom 3. Oktober 1923.